

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

WEST

Generate Collection

L4: Entry 6 of 32

File: DWPI

Apr 9, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-235767

DERWENT-WEEK: 199624

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crack-free quartz glass light guide mfr. - by coating sides of quartz glass substrate with sol of silicon alkoxide, metal alkoxide and metal oxide fine particles

PRIORITY-DATA: 1994JP-0226506 (September 21, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 08091856 A	April 9, 1996	N/A	005	C03B019/12

INT-CL (IPC): C03B 19/12; C03B 20/00; G02B 6/13

ABSTRACTED-PUB-NO: JP08091856A

BASIC-ABSTRACT:

Both side surfaces of a quartz glass substrate are coated by a sol of silicon alkoxide mixed with alkoxide of other metal and metal oxide fine particles to form laminated quartz glass.

ADVANTAGE - Light-guide is provided using laminated quartz glass layer, free from cracks, mfd. by sol-gel process.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-91856

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 19/12				
20/00				
G 0 2 B 6/13				

G 0 2 B 6/ 12 M

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-226506

(22)出願日 平成6年(1994)9月21日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 小西 繁

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72)発明者 神屋 和雄

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社精密機能材料研究所内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54)【発明の名称】 石英ガラス系光導波路の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はゾルーゲル法でクラックのない石英ガラス積層膜を作り、特性のすぐれた石英ガラス系光導波路製造する方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明による合成石英ガラス系光導波路の製造方法は、ガラス原料の金属アルコキシドのゾル溶液を基板に塗布して石英ガラス薄膜層からなる石英ガラス積層膜を形成する、下部クラッド層、コア層、及び上部クラッド層からなる光導波路の製造方法において、該ゾル溶液をシリコンアルコキシドに必要な応じ他の金属アルコキシドを添加したものを加水分解して得たゾルと、微粉末状の金属酸化物の分散液を混合した組成物からなるものとしてなることを特徴とするものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス原料の金属アルコキシドのゾル溶液を基板に塗布して多孔質ガラス層を形成し、これを加熱、透明ガラス化して石英ガラス薄膜層を形成する工程を反復して行なって石英ガラス積層膜を形成する、下部クラッド層、下部クラッド層より屈折率の高いコア層、及びコア層より屈折率の低い上部クラッド層がこの順序になる光導波路の製造方法において、該ゾル溶液をシリコンアルコキシドを、必要に応じて1種又は2種以上の他の金属アルコキシドを添加して加水分解して得たゾルと微粉末状金属酸化物の分散液とを混合した組成物からなるものとしてなることを特徴とする石英ガラス系光導波路の製造方法。

【請求項2】 シリコンアルコキシドがチタンアルコキシド、ゲルマニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、希土類元素アルコキシドから選択される他の金属アルコキシドとの混合物とされる請求項1に記載した石英ガラス系光導波路の製造方法。

【請求項3】 金属酸化物がシリカ、チタニア、ゲルマニア、アルミナ、 Er_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Dy_2O_3 から選択される1種または2種以上のものとされる請求項1に記載した石英ガラス系光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は石英ガラス系光導波路の製造方法、特にゾルーゲル法で石英ガラス薄膜を積層してそれを導波路とする、高品質の石英ガラス系光導波路の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光通信の分野においては、今後加入するであろう利用者の通信系への光ファイバの導入が増加するにつれて、既に使用されている光ファイバと同質の材料で構成された石英ガラス系光導波路が重要な位置を占めるであろうとされている。

【0003】この石英ガラス系光導波路は一般につきの方法で製造されているので、まずこれをスラブ導波路について説明する。このスラブ導波路は例えばSiからなる所定厚みの基板の上に、 SiO_2 を主成分とする所定膜厚と所定の屈折率を有する石英ガラス薄膜が下部クラッドとして形成され、この下部クラッドの SiO_2 の上に例えば TiO_2 の所定量がドーパされたこの下部クラッド層より高屈折率の石英ガラス薄膜がコアスラブとして積層され、ついでこのコアスラブの上に下部クラッドと同質の材料で所定厚みと屈折率を有する石英ガラス薄膜が上部クラッドとして積層され、光を伝搬するコアがスラブ状で上部クラッドと下部クラッドでサンドイッチされた構造のスラブ導波路が構成される。

【0004】また、チャンネル型導波路の場合には、これにホトリソグラフィ法や反応性イオンエッチング法などを適用して、コアスラブの不要部分を除去して所定

2

パターンの導波路コアを形成し、さらにその上を前記した上部クラッドの石英ガラス薄膜で被覆することにより前記導波路パターンを埋設して製造される（特開平 4-22905号公報参照）。

【0005】この場合、上記した石英ガラス系光導波路の製造に当っては、基板の上に石英ガラス薄膜を積層することが必須の工程とされるが、この石英ガラス薄膜の製造方法としては、例えば火炎堆積法、プラズマCVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルーゲル法などが適用されるが、これらの方法のうちではゾルーゲル法が簡単に、石英ガラス薄膜を成膜することができることから注目されている。

【0006】このゾルーゲル法は例えば $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のようなガラス源を主成分とし、これをエタノールなどの溶媒で希釈し、加水分解することによって適切な粘度に調整されたクラッド用ゾルを調製し、コアを成膜する場合にはこれにさらに $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のような屈折率を上げるためのドーパ剤を所定量配合してコア用ゾルを調製し、これを例えばSi基板の上にスピンコーティング法やディッピング法などでクラッド用ゾルを均一に塗布すればよい。この塗布層はゾルの溶媒が揮発してゾルの各粒子が相互に結合してゲル化するが、この塗布層は比較的低温で加熱して溶媒の揮発を進めてゲル化させてもよいし、このゲル化した塗布層は石英ガラスの微粒子が集合して多孔質ガラス層となる。

【0007】その後、この塗布層は酸素雰囲気中において1,000℃以上の温度に加熱すると、石英ガラス微粒子相互の焼結が進んで透明な石英ガラス薄膜となるので、この上に再びゾルを塗布して塗布層を形成したのち、再び焼結処理をすれば第2層の石英ガラス薄膜が第1層の石英ガラス薄膜に積層されるので、これを所定の回数反復すれば所定厚みの下部クラッド層が形成されるので、ついでこれに上記した方法でコア用ゾルを用いてコア層を、又クラッド用ゾルを用いて上部クラッドを同様の方法で形成すれば目的とする石英ガラス系光導波路を得ることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このゾルーゲル法によるゾルの塗布—塗布層のガラス化処理という1回の単位操作で形成される石英ガラス薄膜の膜厚は約0.7 μm 程度が上限の値であり、例えば純 SiO_2 膜の場合は0.2 μm 、6.25モル%ほど TiO_2 をドーパした SiO_2 膜は約0.24 μm が膜厚の限界とされる。そのため、石英ガラス積層膜を形成しようとする場合には、ゾルの塗布—塗布層のガラス化処理の単位操作を数10回反復することが必要になり、コア層やクラッド層形成に必要な厚みを得るには時間がかかり効率が悪く、この場合にはこの単位操作を10回程度反復すると、薄膜にクラックが発生し、またこの薄膜が下層の薄膜から剥離するという問題が多発するために、この製造の歩留りが非常に低下するとい

う不利がある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、欠点、問題点を解決した石英ガラス系光導波路の製造方法に関するものであり、これはガラス原料の金属アルコキシドのゾル溶液を基板上に塗布して多孔質ガラス層を形成し、これを加熱、透明ガラス化して石英ガラス薄膜層を形成する工程を反復して行なって石英ガラス積層膜を形成する、下部クラッド層、下部クラッド層より屈折率の高いコア層、及びコア層より屈折率の低い上部クラッド層がこの順序でなる光導波路の製造方法において、該ゾル溶液がシリコンアルコキシドに必要に応じ一種または2種以上の他の金属アルコキシドを添加したものを加水分解して得たゾルと、微粉末状の金属酸化物の分散液とを混合した組成物からなることを特徴とするものである。

【0010】すなわち、本発明者らはゾルーゲル法により得られた金属アルコキシドのゾル液を基板に塗布する方法において、このゾル溶液をシリコンアルコキシドまたはこれに必要に応じて1種または2種以上の他の金属アルコキシドを添加した混合物の加水分解で得たゾルと、微粉末状の金属酸化物の分散液との混合からなる組成物としたところ、このゾル液から作られる合成ガラス薄膜は膜厚が1 μ m以上のものとすることができるので7~8 μ mの石英ガラス薄膜を得るための塗布、焼結の反復回数を減らすことができ、又合成ガラス薄膜としてもこの薄膜にはクラックが発生しないし、この薄膜が下層の薄膜から剥離することもないということを見出し、したがってこれによれば特性のすぐれた石英ガラス系光導波路を歩留りよく製造することができることを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0011】

【作用】本発明による石英ガラス系光導波路の製造方法は、ガラス原料の金属アルコキシドのゾル溶液を基板上に塗布して成形ガラス薄膜を形成する工程において、このゾル溶液をシリコンアルコキシドを、必要に応じ他の金属アルコキシドを添加し加水分解して得たゾルと微粉末状金属酸化物の分散液とを混合した組成物とするものであり、これによればゾルの塗布-塗布層のガラス化処理を1回の単位操作としたときにこの1回の単位操作で膜厚が1 μ m以上の石英ガラス薄膜が得られるため、7~8回のくり返し操作によってコア膜に必要な厚さのガラス膜を得ることが出来、この薄膜にクラックは発生しないし、この薄膜が下層の薄膜から剥離することもないので、特性のすぐれた石英ガラス系光導波路を歩留りよく製造することができるという有利性が与えられる。

【0012】本発明で使用する石英ガラス薄膜を製造するために基板上に塗布されるゾル液はシリコンアルコキシドの加水分解により得られたゾルまたはこの屈折率

を上げるためにこのシリコンアルコキシドに添加されるドーパ剤としての他の金属のアルコキシドとの混合物の加水分解で得られたゾル溶液とされるが、このアルコキシドとしてはSi(OC₂H₅)₄、Si(OC₂H₅)₄が例示され、他の金属のアルコキシドとしてはTi(OC₂H₅)₄、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(i-C₃H₇)₃、Ti(n-C₄H₉)₄、Ge(OC₂H₅)₄、Ge(i-OPr)₄、Ge(n-OBu)₄、Er(OC₂H₅)₃、Er(OC₄H₉)₃、Al(OC₂H₅)₃などが例示されるが、シリコンアルコキシドに添加される他の金属のアルコキシドはそれがドーパ剤であることから、この添加量はシリコンアルコキシドに対し1~10重量%の範囲とすればよい。

【0013】また、このゾル液には前記したように金属酸化物の分散液が添加されるのであるが、この金属酸化物はSiO₂、TiO₂、GeO₂、Al₂O₃、Er₂O₃、Nd₂O₃、Dy₂O₃などとすればよく、この分散液はこれらの金属酸化物を水と混合し、攪拌、超音波などの操作を加えて分散水溶液としたものとすればよいが、このものの上記ゾル溶液への混合量はゾル溶液に対する金属酸化物の量が少なすぎると溶媒量が多くなってゲル後の乾燥段階での収縮で大きく割れてしまい、これが多すぎると水中に微粉末シリカを分散させるのが困難となり、均一な分散溶液とすることができなくなるので、金属酸化物の添加量は全アルコキシ量に対して3~20重量%、好ましくは5~10重量%とすることがよい。

【0014】ここに使用される混合ゾル溶液は、シリコンアルコキシドを水、酸またはアルカリ触媒と必要に応じてアルコールと混合攪拌して加水分解溶液を調製したのち、これに前記した方法で調製した金属酸化物微粉末の分散水溶液を混合し、攪拌、超音波処理、遠心分離、濾過などの操作を加えて均一なゾル溶液とすればよいが、これはその後pH値を調整すればそのゲル化時間の制御が可能となる。なお、この場合にはシリコンアルコキシドの加水分解溶液に比べて水の粘度がかなり低いので金属酸化物微粉末の分散が容易となるため、シリカ粒子が均一に分散したゾルを作製することができるし、このゾルをゲル化、乾燥、焼結して得られる石英ガラス層は非常に均質なものである。

【0015】ゾル溶液を塗布するための基板は耐熱性があり均一な平面を有するものであればよく特に限定されないが、シリコンウエハ、石英板等が例示される。なお石英板を用いれば、これがアンダークラッド層を兼ねることが出来る。

【0016】このようにして調製されたゾル溶液はこれを基板上にスピニング法やディッピング法などの常法で塗布し、ゲル化、乾燥してゲル体とし、この乾燥ゲル体を500℃以上の酸素雰囲気中で熱処理して炭素成分を除去し、緻密化して多孔質ガラス体としたのち、1,000℃以上で熱処理してこれを透明ガラス化し、この単位工程を反復することによって下部クラッドとしての石英ガラス積層膜を形成するのであるが、この場合この

単位工程で作られる透明ガラス化層はその膜厚が金属酸化物微粉末を添加しないときに $0.2\mu\text{m}$ 前後であるのに対し、 $1.0\mu\text{m}$ 以上となるので数回の反復で $7\sim 8\mu\text{m}$ の石英ガラス積層膜を得ることができ、しかもこれはクラックが発生せず、この薄膜は下層の薄膜から剥離することもないという有利性が与えられる。

【0017】このように得られた石英ガラス積層膜の上には、ついで同一のゾル溶液ではあるがシリコン以外の金属、例えば屈折率を上げるためのTi、Ge、Alや光増幅のためのEr、Nd、Dyなどのアルコキシドからなるドーパ剤を添加したゾル液を用いて上記と同じ単位工程でコアスラブが構成され、このコアスラブの上にさらに下部クラッド層と同じ手法で上部クラッドとしての石英ガラス積層膜が形成されるが、このものは導波路となるべき部分以外の高屈折率層を反応性イオンエッチングなどの方法で除去して、図1に示したように下部クラッド1の上にコア2と上部クラッドを形成してチャンネル型光導波路とされる。

【0018】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげる。
実施例1

反応容器に水200gを入れ、これに攪拌しながら微粉末シリカ・アエロジル 130〔日本アエロジル(株)製商品名〕を20gまで少しずつ加えて超音波分散するという工程を2回繰り返して微粉末シリカ40gの水分散水溶液を調製した。また、別の反応容器に水62g、HCl(36%)0.2gをとり、これに攪拌しながら $\text{Ti}(\text{i-O-C}_3\text{H}_7)_4$ 3gと $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 32gの混合液を少しずつ滴下し、滴下終了後約2時間そのまま攪拌を続けたのち、これに $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 144gと $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 32g混合液を滴下してさらに2時間攪拌し、これにさらに上記で得た微粉末シリカの分散水溶液60gを加え、2時間攪拌後、この混合液に約12時間超音波を加えてコア用コーティング用のゾル溶液を調製した。

【0019】ついで、このゾル溶液をアンダークラッド層を兼ねた直径3インチで厚さ0.5mmの石英基板上に3,000rpmでスピンコートして塗布し、ゲル化、乾燥、加熱して多孔質ガラス体としたのち、電気炉中で $1,000^\circ\text{C}$ に加熱したところ、厚さ約 $1\mu\text{m}$ の石英ガラス膜を得ることができたので、この単位操作を8回繰り返して厚さ約 $8\mu\text{m}$ のコア用石英ガラス積層膜を作った。つぎに、この石英ガラス積層膜に光導波路パターンを転写し、反応性イオンエッチングにより断面が $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ の矩形状のコア層を形成し、この上にコア用ゾル液から $\text{Ti}(\text{i-O-C}_3\text{H}_7)_4$ を除いて調製したクラッド用ゾル液を用い同様にしてシリカガラスからなるオーバークラッド層を形成して図1に示した直線光導波路を作製したところ、このものは伝搬損失0.1dB/cmという物性を示した。

【0020】比較例

実施例1における微粉末シリカの分散水溶液を添加しないほかは実施例1と同一の条件で厚さ $8\mu\text{m}$ の石英ガラス積層膜を作製したところ、この場合には同一の単位操作で得られた石英ガラス膜の膜厚が $0.2\mu\text{m}$ であるために、この単位操作の反復回数が40回となったし、得られた石英ガラス積層膜にはクラックが発生しており、薄膜が下層の薄膜と剥離するものであった。

【0021】実施例2

10 反応容器に水200gを入れ、これに攪拌しながら微粉末のチタニア〔チタニウムジオキサイドP25(デグサ社株製商品名)〕を約3g分散したのち、微粉末シリカ・アエロジル 130(前出)を実施例1と同様の方法で約40g分散させて、微粉末チタニアと微粉末シリカの分散水溶液を調製した。また、別の反応容器に水62g、HCl(36%)0.2gをとり、これに攪拌しながら $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 144gと $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 32g混合液を少しずつ滴下し、滴下終了後も約2時間攪拌し、これに上記した微粉末チタニアと微粉末シリカの水性分散液60gを加え、約2時間攪拌したのち
20 約12時間超音波を加えてコア用コーティング用のゾル溶液を調製した。

【0022】ついで、このゾル溶液をアンダークラッド層を兼ねた直径3インチで厚さ0.5mmの石英基板上に3,000rpmでスピンコートして塗布し、ゲル化、乾燥、加熱して多孔質ガラス体としたのち、電気炉中で $1,000^\circ\text{C}$ に加熱したところ、厚さ約 $1\mu\text{m}$ のコア層用石英ガラス膜を得ることができたので、この単位操作を8回繰り返して厚さ約 $8\mu\text{m}$ の石英ガラス積層膜を作った。つぎに、この石英ガラス積層膜に光導波路パターンを転写し、反応性イオンエッチングにより断面が $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ の矩形状のコア層を形成し、この上にコア用ゾル液からチタニアを除いて調製したクラッド用ゾル液を用い同様にしてシリカガラスからなるオーバークラッド層を形成して図1に示した光導波路を作製したところ、このものは伝搬損失0.1dB/cmという物性を示した。

【0023】

【発明の効果】本発明の方法によれば、ゾルーゲル法でクラックのない石英ガラス積層膜を得ることができ、特性のすぐれた石英ガラス系光導波路を歩留りよく製造することができるという有利性が与えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で得られたチャンネル型石英ガラス系光導波路の斜視図を示したものである。

【符号の説明】

- 1…下部クラッド層
- 2…コア層
- 3…上部クラッド層

(5)

特開平8-91856

【図1】

